

GERHARD EFFENBERGER

Wursthüllen

Kunstdarm

HERSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN,
ANWENDUNG

ZWEITE VÖLLIG ÜBERARBEITETE AUFLAGE

H. HOLZMANN
BUCHVERLAG

BEST AVAILABLE COPY

Fleischforschung und Praxis

Schriftenreihe

Begründet von Professor Dr. REINHOLD GRAU †

Schriftleitung

DR. KORNEL CORETTI

Wissenschaftlicher Beirat

Professor Dr. FRITZ NINIVAARA, Helsinki
Professor Dr. HANS REUTER †, Kulmbach

Mitarbeiter: DR. CHRISTIAN F. BÖHME, Wiesbaden; DR. KORNEL CORETTI, Kulmbach; DR. OLLE DAHL, Uppsala; GERHARD EFFENBERGER, Walsrode; DR. WOLFGANG ERMERT, Dietenheim; DR. ULRICH GERHARDT, Stuttgart; Professor Dr. REINHOLD GRAU †, Kelkheim; DR. HERBERT O. GÜNTHER, Augsburg; Professor Dr. RAINER HAMM, Kulmbach; DR. GUNTHER HEINZ, Kulmbach; Professor Dr. LOTHAR LEISTNER, Kulmbach; Professor Dr. FRITZ NINIVAARA, Helsinki; Professor Dr. HANS REUTER †, Kulmbach; Professor Dr. JOSEF SCHEPER, Kulmbach; Professor Dr. LOTHAR SCHÖN, Kulmbach; DR. KURT SCHOTTE †, Walsrode; NORBERT SCHRODER, Frankfurt/M.; Professor Dr. FRITZ WIRTH, Kulmbach.

Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis	1
2	Vorwort	1
3	Naturdarm als Vorbild	1
4	Entwicklung des Kunstdarmes	1
4.1	Kunstdarm aus Cellulosehydrat	1
4.2	Kunstdarm aus Echt-Pergament	1
4.3	Kunstdarm aus eiweißbeschichtetem Gewebegerüst	1
4.4	Kunstdarm aus gehärtetem Eiweiß	1
4.5	Synthetischer Kunstdarm	1
5	Definition des Kunstdarmes	1
6	Herstellung des Kunstdarmes	21
6.1	Herstellung des Kunstdarmes aus Cellulosehydrat	21
6.1.1	Kunstdarm homogen aus Cellulosehydrat	21
6.1.2	Kunstdarm aus Cellulosehydrat, der mit naßverfestigten Fasern aus Cellulose verstärkt ist	21
6.1.3	Kunstdarm aus Cellulosehydrat, der mit naßverfestigten Fasern auf Cellulosebasis verstärkt ist und mit einer zusätzlich aufgetragenen PVDC-Lackschicht versehen ist	21
6.2	Herstellung des Kunstdarmes aus Echt-Pergament	21
6.3	Herstellung des Kunstdarmes aus eiweißbeschichtetem Gewebegerüst	21
6.4	Herstellung des Hautfaserdarmes	21
6.5	Herstellung des synthetischen Kunstdarmes	21
7	Eigenschaften des Kunstdarmes	31
7.1	Physiologische Unbedenklichkeit	31
7.2	Kalibergleichmäßigkeit	31
7.3	Mechanische Festigkeit	31
7.4	Durchlässigkeit für Gase und Wasserdampf	31
7.5	Durchlässigkeit für Licht	31
7.6	Thermische Eigenschaften	31
7.7	Öl- und Fettbeständigkeit	31
7.8	Schrumpfeigenschaften	31
7.9	Schälseigenschaften	31
8	Bedruckten des Kunstdarmes	41
8.1	Druckverfahren	41
8.1.1	Flexodruck	41
8.1.2	Kupfertiefdruck	41
8.1.3	Buchdruck	41

2. Auflage 1991

© 1991 by Hans Holzmann Verlag GmbH & Co KG, D-8939 Bad Wörishofen
Alle Rechte, insbesondere das der Vervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung (mit Ausnahme gemäß §§ 53 und 54 Urheberrechtsgesetz = zum persönlichen bzw. eigenen wissenschaftlichen Gebrauch) vorbehalten. Das Werk darf weder ganz noch teilweise ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie, Mikrofilm oder ähnliches Verfahren) gespeichert, reproduziert oder sonstwie veröffentlicht werden.

Gesamtherstellung: Holzmann Druck, D-8939 Bad Wörishofen
Umschlaggestaltung: Hans Holzmann, Bad Wörishofen

Art. - Nr. 1932
Printed in Germany
ISBN 3-7783-0294-9

ärme ge-

stoff-Kom-
itsamtes,
altet sind,
bewährt,
eller von
in diese
Gemein-
sche le-
rzuschla-
ien kom-
klichkeit
992 eine
Richtlinie
lie künst-
en.

Amerika
Positivli-
re Fede-
schrieben
die Her-
len, wie
den dür-

mittelver-
sgesund-
anns Ver-
München

eller Be-
industrie
54, 1030

6 Die Herstellung des Kunstdarmes

Die Herstellung der Kunstdärme ist nicht einheitlich. Sie ist sehr stark von der Art des herzustellenden Kunstdarmes und den verwendeten Rohstoffen abhängig. Dementsprechend sind auch die Herstellungsverfahren modifiziert und mit speziellen Technologien ausgerüstet. Aber auch bei der Verarbeitung einer Rohstoffart kann es bei der Herstellung Unterschiede geben, da zum Beispiel das Kaliber, die Dicke und eine eventuelle Einfärbung den Produktionsvorgang beeinflussen kann. Auch die spätere Weiterbearbeitung, wie zum Beispiel das Bedrucken oder das Konfektionieren und auch die Anforderungen der Verarbeitungspraxis, können die Herstellungsverfahren beeinflussen. Um zu einem besseren Überblick über die Herstellung der Kunstdärme zu gelangen, sollen nachfolgend die Herstellungsverfahren einzeln und in der Reihenfolge der Kunstdarm-Empfehlung beschrieben werden. Dabei sollen die Kunststoff-Wursthüllen, die synthetischen Kunstdärme, eine Ausnahme bilden. Ihre Herstellung ist, von gewissen Varianten abgesehen, einheitlich, so daß eine gemeinsame Beschreibung ausreichend ist.

6.1 Herstellung des Kunstdarmes aus Cellulosehydrat

Cellulose ist eines der ältesten Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Kunstdärmen. Die Herstellung dieser Kunstdärme erfolgt überwiegend nach dem »Viskose-Verfahren« und kann in drei Abschnitte unterteilt werden: Herstellung der Viskose, Herstellung des Kunstdarmes aus der Viskose und schließlich die Bildung des Cellulosehydrates.

Dem Viskose-Verfahren geht die Aufbereitung des Rohstoffes Cellulose voraus, was in der Regel nicht die Aufgabe der kunstdarmherstellenden Industrie ist. Die-

ses wird vielmehr in den Zellstoff-Fabriken durchgeführt. Dort kann das Ausgangsprodukt entweder Holz oder Baumwolle sein. Bei den Hölzern können Nadelhölzer, wie z. B. Fichte oder Tanne eingesetzt werden, jedoch gelangen bevorzugt Laub- (z.B. Buche) und Edelhölzer zum Einsatz. Ziel der Aufbereitung ist es, die Cellulose in einer so reinen Form zu gewinnen, daß eine problemlose Herstellung der Viskose ermöglicht wird. In den Samenhaaren der Baumwolle liegt die Cellulose in sehr reiner Form vor, so daß nur ein geringer Aufbereitungsaufwand nötig ist. Bei der Gewinnung der Cellulose aus den Hölzern ist die Aufbereitung dagegen aufwendiger, da die Cellulose einer der vielen Bestandteile des Holzes ist. Die Cellulose wird in weitgehend reiner Form gewonnen, indem die nicht erwünschten Holzinhaltsstoffe, die Hemicellulosen und Lignine, durch Aufschlußverfahren herausgelöst werden. Der so hergestellte Zellstoff hat in der Regel einen Cellulosegehalt von über 99%. Der Zellstoff wird den kunstdarmherstellenden Betrieben in Form von Flocken, Bogen, Blättern oder in Rollenform zugestellt.

Cellulose ist in den bekannten üblichen Lösungsmitteln nicht löslich. Sie hat keinen Schmelzpunkt oder -bereich und kann deshalb nicht thermoplastisch verarbeitet werden. Damit die Herstellung der Kunstdärme vorgenommen werden kann, beschreibt man den Weg eines chemischen Umsetzungsverfahrens. Dabei wird der angelieferte Zellstoff in Tauchpressen merzerisiert, worunter eine Umsetzung mit Natronlauge verstanden wird. Die noch vorhandenen unerwünschten Holzinhaltsstoffe, wie z. B. Hemicellulosen, werden dabei herausgelöst und beim anschließenden Abpressen der Natronlauge entfernt. Die bei diesem Prozeßschritt erhaltene Alkali-Cellulose wird nun zerfasert und in einer Mühle weiter zerkleinert, um dann einer Vorreife bei erhöhter Temperatur unterworfen zu werden. Nach der Abkühlung wird die Alkali-Cellulose den Sulfidierknetern zugeführt. In die-

sen Knetern wird die Sulfidierung, d. h. die Umsetzung der Alkali-Cellulose mit Schwefelkohlenstoff, vorgenommen. Sie führt zur Bildung des Cellulose-Xanthogenates (das Wort Xanthogenat leitet sich von dem griechischen Wort »xanthos«, dem Gelben, ab). Das Xanthogenat wird anschließend in Umwälzmischern homogenisiert und in Natronlauge gelöst. Das so erhaltene gelborangefarbene Produkt wird als »Viskose« bezeichnet. Die Viskose wird in einem nachfolgenden Arbeitsprozeß filtriert und den Reifekesseln zugeführt. Dort wird sie einer mehrere Tage dauernden Nachreife unterworfen. Nach einer Entlüftung wird die Viskose abschließend noch einmal filtriert. Danach ist die Herstellung der Viskose abgeschlossen und kann den Darmspinnmaschinen zugeleitet werden.

Die Darmspinnmaschinen sind technisch aufwendige und kompliziert gebaute Maschinenanlagen, die ebenso wie die chemischen Reaktionen während der Herstellung des Darmes, nur kurz besprochen werden sollen. Die Herstanlagen bestehen im wesentlichen aus der Spinndüse, den Fällbädern, den Wasch- und Präparationsbädern und der Trockenstation mit Aufwickelvorrichtung. Die Spinndüse besteht bei der Kunstdarmherstellung aus einer Ringdüse mit Ringschlitz, durch den die Viskose unter Druck in das Fällbad gedrückt und dabei zu einem Schlauch geformt wird. In der Praxis haben sich, je nach Art des herzustellenden Cellulosehydrat-Kunstdarmes, zwei Verfahren entwickelt, und zwar, das Spinnen des Schlauches senkrecht nach oben und senkrecht nach unten. Bei der Kunstdarmherstellung wird in der Regel mit zwei Fällbädern gearbeitet. Das erste Fällbad besteht aus einer Ammoniumsulfat-Schwefelsäure-Lösung. Darin wird aus der Viskose das Ammoniumxanthogenat gebildet, das im zweiten Fällbad, in dem sich nur Schwefelsäurelösung befindet, in Cellulosehydrat überführt wird. Anschließend wird der gebildete Cellulosehydratschlauch durch mehrere Waschbäder geführt und in einem anderen Bad entschwefelt und erneut gewaschen. Sind diese Prozeßschritte abgeschlossen, so wird der Kunstdarm in einem Bad gebleicht und

erneut gewaschen, um dann in einem weiteren Bad mit einem Feuchthaltemittel versehen zu werden. Als Feuchthaltemittel wird Glycerin bevorzugt, jedoch kann auch Tri- und Polyethylenglykol oder 1.2 Propanediol eingesetzt werden. Daran schließt sich die Trocknung an, wobei der Schlauch mit Luft gefüllt wird, um ein Schrumpfen zu vermeiden. Zum Schluß wird der fertige Cellulosehydrat-Kunstdarm aufgewickelt. Bei bestimmten Kunstdarmarten wird vor der Trocknung noch die Darminnenwandung imprägniert. Die Imprägnierung soll bei der späteren Praxisanwendung eine optimale Haftung des Kunstdarmes an der Brätoberfläche gewährleisten. Die in der Praxis anzutreffenden unterschiedlichen Wurstsorten führen oft zu einem unterschiedlichen Verbund der Kunstdarmoberfläche mit der des Brätes. Um diesem unterschiedlichen Verhalten zu entsprechen, werden die Imprägnierflotten variiert und ihre Zusammensetzung so gehalten, daß bei der Praxisanwendung die gewünschte Haftung erreicht wird. Dabei haben sich im Laufe der Zeit gewisse Standardimprägnierungen entwickelt und bewährt. So gibt es Imprägnierungen, die nur eine sehr geringe oder gar keine Haftung des Kunstdarmes mit der Wurtoberfläche ermöglichen, ebenso wie solche, die eine starke Haftung ergeben. Die Wursthüllen mit geringer Bräthaftung oder die, die gar nicht haften, nennt man leicht schälbare Wursthüllen oder »easy-peel«-imprägnierte Kunstdärme. Durch optimale Auswahl der Imprägnierung kann das Aussehen und die Qualität der herzustellenden Wurst beeinflusst werden, da durch sie das Ablösen (»Abstellen«) der Hülle oder das Absetzen von Fett und Gelee mitbestimmt wird. Bei der Trocknung muß darauf geachtet werden, daß in den Cellulosedärmen eine bestimmte Feuchtigkeit von etwa 10 % erhalten bleibt, da die Wursthülle sonst spröde wird und nicht ohne Schäden gelagert und weiterverarbeitet werden kann. Die Produktionsgeschwindigkeit bei der Cellulosehydrat-Kunstdarmherstellung ist durch die zum Teil komplizierten chemischen Reaktionen gering und liegt unter 1000 m in der Stunde. Um diesen Kunstdarm einigermaßen

ökonomisch herstellen zu können, werden die Spinnmaschinen mit mehreren Spinn-düsen ausgerüstet. Sollen Cellulosehydrat-Kunstdärme in Kranzform hergestellt werden, so muß der Herstellungsprozeß dementsprechend modifiziert werden. Werden eingefärbte Kunstdärme gewünscht, so muß die Viskose mit geeigneten Farbpigmenten gemischt werden.

Die Kunstdärme aus Cellulosehydrat können unterschiedliche Aufbauten aufweisen:

6.1.1 Kunstdarm homogen aus Cellulosehydrat

Die Kunstdärme, die homogen aus regenerierter Cellulose hergestellt werden sollen, werden überwiegend durch eine senkrecht aufsteigende Verspinnung produziert.

Für die Herstellung dieser künstlichen Wursthüllen verwendet man Viskosen, die aus hochwertig veredelten Zellstoffen hergestellt werden. Dadurch verleiht man ihnen Festigkeit und Elastizität.

Sie werden in allen gebräuchlichen Kalibern geliefert. In der letzten Zeit hat es jedoch Verschiebungen gegeben. So ist die Nachfrage nach Därfen in großen Kalibern, z.B. den Butten, rückläufig, dafür liegt heute das Interesse mehr bei den kleinen Kalibern. Hier ist im besonderen Maß der Schmaldarm in gerader oder runder Form (Kranzdarm) zu nennen, der für die Füllung mit streichfähigen Rohwurstbräten eingesetzt wird. Das gleiche gilt auch für den Schäldarm, der bei der Herstellung von »hautlosen« Brüh- und Rohwürstchen Verwendung findet. Die homogen aus Cellulosehydrat gefertigte Wursthülle wird in der Verarbeitungspraxis überwiegend als **Cellulosedarm** bezeichnet.

6.1.2 Kunstdarm aus Cellulosehydrat, der mit naßverfestigten Fasern aus Cellulose verstärkt ist

Die homogen aus Cellulosehydrat hergestellte Wursthülle hat neben vielen Vor-

teilen auch einige Nachteile, die in der Verarbeitungspraxis nicht gern gesehen werden. Dazu gehören unter anderem die geringe Naßfestigkeit und Kaliberkonstanz. Ebenso wird störend empfunden, daß dieser Kunstdarm nicht gelocht und gestippt werden kann. Diese Nachteile können eliminiert werden, wenn das Cellulosehydrat bei der Herstellung mit naßverfestigten Fasern aus Cellulose verstärkt wird. Von dem verwendeten Cellulosefaservlies abgeleitet, hat sich in der Praxis der Begriff »**Cellulosefaserdarm**« oder »**Faserdarm**« durchgesetzt. Für die Faserdarmherstellung verwendet man ein Faservlies, das überwiegend aus den langen Fasern des Hanfes hergestellt wird und deswegen auch Langflachs-Faservlies heißt. Das Faservlies wird bei der Herstellung naß verfestigt, indem es mit verdünnter Viskose, Celluloseacetatlösung oder Kunststofflotten imprägniert wird. In dieser Ausführungsform kommt es in die kunstdarmherstellenden Firmen. Bei der Faserdarmherstellung wird das Faservlies immer in bestimmten Schnittbreiten so verwendet, daß sie mit den späteren Kalibern des hergestellten Darmschlauches korrespondieren. Der Faserdarm wird überwiegend durch eine senkrecht absteigende Verspinnung gefertigt. In der Faserdarmspinnmaschine wird das Faservlies durch eine Formschulter zu einem Schlauch mit überlappender Längsnaht geformt und wiederum durch eine Ringdüse mit Ringschlitz geführt. In der Düse wird das Faservlies ein- oder beidseitig mit Viskose beschichtet. Je nach herzustellendem Darmtyp kann bei der einseitigen Beschichtung die Viskose entweder auf die Innen- oder auf die Außenseite aufgetragen werden. Hat die Viskose das Faservlies durchtränkt, so wird wiederum in den Fällbädern die Cellulose aus der Viskose regeneriert, wie dies im Kapitel 6.1 bereits beschrieben wurde.

Der Faserdarm wird überwiegend wegen seiner hohen mechanischen Festigkeit in den mittleren und großen Kalibern gefertigt. Er kann auch mit einer zusätzlichen innenseitig aufgetragenen Imprägnierung ausgerüstet werden, die eine optimale Brätaffinität gewährleistet. Sollen die Faser-

därme farbig hergestellt werden, so muß wiederum eine eingefärbte Viskose eingesetzt werden, die dann überwiegend beidseitig aufgetragen wird. Anwendung findet der Faserdarm überwiegend bei der Roh- und Brühwurstherstellung und als »Einziehdarm« bei der Herstellung von Pökelfleischerzeugnissen.

lung und Konditionierung ist der PVDC-lackierte Faserdarm fertiggestellt.

6.2 Herstellung des Kunstdarmes aus Echt-Pergament

6.1.3 Kunstdarm aus Cellulosehydrat, der mit naßverfestigten Fasern auf Cellulosebasis verstärkt ist und mit einer zusätzlich aufgetragenen PVDC-Lackschicht versehen ist.

Eine der interessantesten Weiterentwicklungen auf dem Gebiet der Cellulosehydratdärme ist der mit einer zusätzlich aufgetragenen PVDC-Lackschicht versehene Faserdarm. Dabei wurden zwei unterschiedliche Verfahren entwickelt, und zwar, einmal das Aufbringen des Lackes auf die Außenseite und zum anderen auf die Innenseite des Faserdarmes. Während die Lackierung der Außenseite verfahrenstechnisch einfacher zu bewerkstelligen ist, bietet der innenlackierte Faserdarm in der Verarbeitungspraxis Vorteile, da bei ihm die hydrophile Schrumpfung des Kunstdarmes eintritt. Diese hydrophile Schrumpfung bedeutet für den Praktiker eine pralle Wurst mit runden Schultern, ohne daß in einem zusätzlichen Arbeitsgang ein Schrumpfen vorgenommen werden muß, da der Schrumpfvorgang selbständig durch Wasserabgabe des Kunstdarmes eintritt. Die PVDC-lackierten Faserdärme, die einen Verbunddarm mit einer Komponente aus regenerierten Naturprodukten und einer Komponente aus Kunststoffen darstellen, werden so hergestellt, daß in einem ersten Prozeßschritt ein Haftvermittler (Primer) auf die zu lackierende Seite des Faserdarmes aufgebracht wird. Anschließend wird die eigentliche Lackierung vorgenommen. Dabei wird eine PVDC-Lackdispersion, gelegentlich auch eine PVDC-Lacklösung, auf die zu lackierende Faserdarmseite aufgebracht und gleichmäßig verteilt. Danach wird das Dispergier- oder Lösungsmittel abgetrocknet und die PVDC-Lackschicht plastifiziert. Nach einer Abküh-

Kunstdärme aus Echt-Pergament, oft auch **Papierdärme** genannt, waren die zuerst hergestellten künstlichen Wursthüllen. Ihre Herstellung hat sich im Laufe der Zeit gewandelt und wurde den Gegebenheiten der Technik angepaßt. Während die Herstellung anfänglicher einfach und diskontinuierlich war, erlauben die heutigen Herstellungsanlagen eine sichere und kontinuierliche Produktion.

Für die Herstellung des Kunstdarmes aus Echt-Pergament verwendet man als Ausgangsprodukt überwiegend vegetabilische Cellulose in Form von aus Sulfitzellstoff hergestelltem Papier mit ca. 100 bis 150 g/m² Gewicht. An das Papier werden besondere Anforderungen gestellt. Es darf z. B. nicht geleimt sein und keine Zusätze zur Erhöhung der Naßfestigkeit enthalten. Da die Papierdärme überwiegend weiß opak eingefärbt verwendet werden, ist bereits auf eine geeignete Einfärbung des Ausgangsproduktes zu achten. Nun wird das Papier pergamentiert, indem es in einer technisch aufwendigen Herstellungsanlage kontinuierlich durch eine Schwefelsäurelösung, der Pergamentiersäure, geführt wird. Dabei wird das von einer möglichst breiten Rolle ablaufende Papier ein- oder mehrbahnig in ein Bad geführt, in welchem sich auf 12 – 15 °C temperierte, etwa 70%ige Schwefelsäure befindet. Wird die Pergamentierung mit mehreren dünnen Papierbahnen durchgeführt, so verbinden sich diese während der Pergamentierung. In dem Bad sind Kühlschlangen angeordnet, um die Pergamentiersäure auf dieser niedrigen Temperatur möglichst gleichmäßig zu halten. Nach dem Verlassen des Säurebades werden die Papierbahnen durch ein Walzenpaar zusammengepreßt und dabei von überschüssiger Pergamentiersäure befreit. Danach müssen die Per-

gamentpapiere ausreichend gewässert werden. Dieses erfolgt in ein oder mehreren Bädern, durch die die Bahnen geführt und im Gegenstrom gewaschen werden. In einem nachfolgenden Arbeitsgang werden die Pergamentbahnen getrocknet, indem sie über mehrere beheizte Trockenzylinder geführt werden. Danach erfolgt eine Aufwicklung des Pergamentpapiers unter gleichzeitigem Schneiden in Einzelbreiten, die den später herzustellenden Kalibern entsprechen müssen. Im Anschluß daran werden die entsprechend geschnittenen Pergamentpapier-Einzelbahnen über eine Formschulter zu einem Schlauch mit einer überlappenden Längsnaht geformt und diese durch eine nochmalige Pergamentierung fixiert. Dem schließt sich wiederum eine ausgiebige Wäsche an, die solange durchgeführt werden muß, bis der Papierdarm säurefrei ist. Dann wird der Kunstdarm mit einem Feuchthaltemittel versehen und anschließend getrocknet und aufgewickelt.

6.3 Herstellung des Kunstdarmes aus eiweißbeschichtetem Gewebegerüst

Die Herstellung der Kunstdärme aus eiweißbeschichtetem Gewebegerüst kann man in zwei Abschnitte unterteilen, nämlich in die Herstellung des textilen Hohlschlau- ches und in das Imprägnieren desselben. Für die Fertigung des Hohlschlau- ches können unterschiedliche Ausgangsmaterialien eingesetzt werden. Neben dem bekanntesten Rohstoff, der Seide, werden auch Baumwolle oder Kunststoffmonofile verarbeitet. Die Hohlschläuche werden auf speziellen Bandwebstühlen gewebt, auf denen, je nach Breite des Stuhles und Durchmesser des herzustellenden Hohlschlau- ches, bis zu 24 Hohlgelege nebeneinan- der gefertigt werden können [1]. Wird Sei- de verwebt, so muß wegen ihrer Feinheit eine genaue Justierung der speziellen Webstühle vorgenommen werden. Die aus- nahmslos aus Asien, insbesondere Japan,

der Volksrepublik China, importierte Natur- seide hat in der Regel eine Dicke von 15 – 30 μ und wird auf den Webstühlen mit einer Maschenzahl von 20 Fäden pro Zentimeter zweilagig zu einem endlosen Hohl- schlauch gewebt und aufgewickelt. Die synthetischen monofilen Garne werden auf Rundstrickmaschinen zu maßgenauen Schläuchen verstrickt.

Der so hergestellte Hohlschlauch wird in einem zweiten Arbeitsgang mit einer Ei- weißmasse überzogen. Dazu wird der Hohlschlauch in bestimmte Längen geteilt und auf ein Druckluft führendes Rohr auf- gezogen. Von dort wird er durch eine Düse geführt, in der die Eiweißmasse auf die Oberfläche des Schlauches aufgetragen wird. Es wird nur soviel Eiweiß aufgetragen, wie zur Schließung der Gewebelücken not- wendig ist. Die überschüssige Masse wird in der Düse abgerakelt. Da die Naturseide ebenfalls ein Eiweißprodukt ist, kommt es durch die artgleiche Beschichtung zu ei- nem dauerhaften Verbund. Anschließend wird der Eiweißüberzug getrocknet; dazu wird der präparierte Schlauch durch einen Trockenkanal geführt. Damit es nicht zu ei- ner vorzeitigen Flachlegung des Schla- ches und zu einer Verklebung kommt, wird der Schlauch mit Druckluft offengehalten. Der Luftdruck darf jedoch nicht zu hoch sein, da es sonst zu einer Beschädigung der Beschichtung kommen kann. Erst wenn das aufgetragene Eiweiß trocken ist, kann der Kunstdarm flachgelegt und auf- gewickelt werden.

Die Eiweißmasse wird aus kollagenhalti- gen Schlachtnebenprodukten des Rindes und Schweines hergestellt. Bindegewebe, Häute, Knorpel, Sehnen, Bänder etc. wer- den hierfür in Wasser unter Zugabe von Säure gekocht. Dabei wird das Kollagenei- weiß freigesetzt. Nach entsprechender Auf- bereitung kann es dann für das Imprägnie- ren eingesetzt werden. Der imprägnierte Schlauch kann durch Raucheinwirkung ge- härtet und konserviert werden.

Schrifttum:

- [1] Freybe, C.: Die Bedeutung des Kunstdar- mes. Die Fleischerei 23/8, 51 (1972)

6.4 Herstellung des Hautfaserdarmes

Zu den Hautfaserdärmen gehören zuerst die Kunstdärme aus gehärtetem Bindegewebsseweiß (Kollagen), die in Form von geraden oder gebogenen Schläuchen hergestellt werden. Diese relativ dickwandigen Hüllen sind zum Verzehr ungeeignet und gelten als Bedarfsgegenstände im Sinne des Lebensmittelgesetzes. Desweiteren gehören zu den Hautfaserdärmen auch die kleinkalibrigen, dünnwandigen, in gerader oder gebogener Form hergestellten, eßbaren Hautfasersaitlinge, die zum Verzehr bestimmt und geeignet sind, und die demnach den Lebensmitteln gleichzusetzen sind.

Rohstoff für beide Kunstdärme ist die tierische Haut bzw. der »Hautspalt«, der in den Gerbereien durch Spezialmaschinen von der Innenseite der enthaarten frischen, gesalzenen oder der leicht gekalkten Rinderhaut abgetrennt (»abgespalten«) wird.

Die wissenschaftliche Bezeichnung »Kollagen« ist historisch bedingt (»Colle« franz. Leim). Sie weist zurück in die Zeit, seit der das Kollagen von dem handwerklich-chemischen Weg der Tierhäutepräparation abgezweigt wird. In den ehemaligen handwerklichen Kleinbetrieben, wo es in Form von Schnitzeln anfiel, wurde es unter Konservierung mit Ätzkalklösung in Gruben gesammelt, bis es »sudreif« war und vom Leimsieder abgeholt wurde.

Die »Konservierung« mit Ätzkalk bezog sich nur auf den mikrobiellen Verderb, nicht aber auf den langsam fortschreitenden chemischen Abbau der Polypeptidbindungen.

Letzterer hatte bei genügend langer Einwirkung des Alkali zur Folge, daß beim Erhitzen des Materials die gewachsene Faserstruktur zusammenbrach. So wurden schließlich Gelatine bzw. Leim erhalten.

In Beachtung der Erkenntnis, daß Einwirkung von Alkali zwar das gewachsene Kollagengeflecht auflockert, jedoch andererseits die Festigkeit der Einzelfaser herabsetzt, wurde in den 30er Jahren bei Aufnahme der Produktion von Hautfaserdärmen

eine Folge von alkalischen bzw. sauren Quellmitteln in Kombination mit Enzymen gewählt, die im jeweiligen pH-Bereich aktiv waren. Die beschränkten technischen Möglichkeiten der Anfangszeit zwangen zu relativ groben Aufschluß- und Zerkleinerungsmethoden, die eine erhebliche mechanische und vor allem thermische Belastung der Kollagenfaser darstellten.

Seit dieser Zeit ist es durch Weiterentwicklung der Zerkleinerungstechnik möglich geworden, die Einwirkung von Alkali auf das Hautfasermaterial auf ein unschädliches Minimum zu reduzieren. Sie besteht lediglich noch aus der kurzen Enthaarungswäsche der Gerberei und einem alkalischen Reinigungsbad.

Durch Anwendung moderner Kühltechnik wird die Temperatur der Hautfasermasse niedrig gehalten, so daß die Denaturierungstemperaturen für das neutrale sowie für das sauer gequollene Kollagen an keiner Stelle des Verfahrensablaufes überschritten werden.

Dadurch wird das Fasermaterial geschont und die Denaturierung vermieden, was sich in einer späteren Stufe des Verfahrens ebenfalls günstig auswirkt (Rekonstitutionsvermögen).

Die mechanische Zerkleinerung des dreidimensional verwachsenen Fasergeflechtes mit dem Endziel der Zerlegung in Einzelfasern erfolgt durch Streifenschneider, fleischwolfähnliche Geräte sowie durch schnelllaufende Mühlen. Das zerkleinerte Material wird unter Druck durch eine Folge von Lochsieben mit abnehmenden Durchlaßdimensionen gepreßt.

Die Auslegung der einzelnen Stufen ist entscheidend für die Verteilung der Faserlängen, die auf die Herstellungsweise des vorgesehenen Produktes, – ob großkalibrige, dickwandige Wursthülle oder dünnwandiger, eßbarer Darm – exakt abgestimmt wird.

Die Fasern weisen in kontinuierlichem Übergang von den stets in großen Mengen anwesenden feinsten Fibrillen (0,15 µm Dicke) bis zu den relativ groben Faserbündeln von bis zu 30 µm Dicke und ca. 40 mm Länge verschiedene Dimensionen auf. Diese kräftigen Faserbündel spielen eine wichtige

Rolle bei den dickwandigen Wursthüllen, die in bestimmten Abschnitten ihres Herstellungsprozesses (Extrusion, Trocknung, Stabilisierung) hoher mechanischer Beanspruchung widerstehen müssen.

Das mit hohem Feststoffgehalt der Kollagenmasse und hohen Drücken arbeitende Trockenspinnverfahren gestattet die Ausnutzung dieses Vorteils. Im übrigen gibt es zwischen Kollagenwursthüllen aus gröberem und feinstem Fasermaterial zwar alle graduellen, aber keine prinzipiellen Unterschiede. Zum Beispiel besitzt die Faserlänge keinen nachweisbaren Einfluß auf die späteren Verzehreigenschaften des Kunst-darmes. Für diese ist in erster Linie die Nachbehandlung (Härtung, Gerbung) verantwortlich, in zweiter die Dicke der Hülle und erst zuletzt die Faserabmessung maßgebend.

An die Zerkleinerung schließt sich ein intensiver Mischvorgang an, der zum Ziel hat, das erforderliche Mischwasser, die Säure, die Feuchthaltemittel sowie gegebenenfalls die Farbpigmente (Titandioxid, Eisenoxid) gleichmäßig zu verteilen.

Die Homogenisierung der Masse bildet den Abschluß. Sie umfaßt die Passage der Kollagenmasse unter mäßigem Druck durch eine Folge von Loch- und Spaltsieben mit abgestuften Durchlaßdimensionen. Damit ist das Material für die Extrusion eines Hautfaserdarmes bereit. Diese erfolgt kontinuierlich nach dem sogenannten »Trockenspinnprozeß«; das heißt, der frisch geformte Schlauch benötigt nach dem Austritt aus der Ringschlitzdüse kein koagulierendes Fällbad (Naßspinnprozeß), sondern weist von Anfang an genügend Festigkeit auf, um unter gleichzeitigem Aufblasen mit Innenluft auf einer Rollenbahn in die Trocknungskanäle abgezogen zu werden. Entsprechend den unterschiedlichen Produktgruppen, sind die Extrusions- und Trocknungsanlagen bis ins Detail auf ihre Aufgabe konstruiert. Moderne Kontroll- und Steuerungsanlagen gewährleisten die automatische Einhaltung der wichtigsten Betriebsgrößen wie Produktgeschwindigkeit, Temperatur, Feuchte und Strömungsgeschwindigkeit der Luft, so daß im kontinuierlichen Betrieb Därme von optimaler

und gleichbleibender Qualität erhalten werden. Durch weitgehende Kreislaufführung von Wasser, Luft sowie Wärmeenergie wird für den ökonomischen Ablauf der Trocknungsphase im Einzelfall wie in der Gesamtheit gesorgt.

Die Härtung der Produkte kann in unterschiedlicher Weise erfolgen: Vorzugsweise werden gereinigte Holzrauchkondensate und Glyoxal verwendet. Beim eßbaren Saitling macht man sich die Fähigkeit der Kollagenfibrillen zunutze, bei Wasserentzug unter Neubildung (Rekonstitution) endloser Fasern wieder zu einem stabilen Netzwerk zusammenzutreten. Die Eigenschaften der so erhaltenen Formkörper kommen denen des ursprünglichen nativen Kollagengewebes recht nahe. Durch geeignete Maßnahmen kann bei diesem wichtigen Verfahrensschritt unter Berücksichtigung der angestrebten Produktmerkmale eine Auswahl vorgenommen werden. Damit findet der Herstellungsprozeß des Hautfaserdarmes, bestehend aus der Auflösung der gewachsenen Gewebestruktur, der Umformung im Sinne der technologischen Zielsetzung und der Fixierung der neuen Formen, seinen Abschluß.

6.5 Herstellung des synthetischen Kunst-darmes

Kunstdärme aus Polyterephthalsäurediolesten (kurz: Polyester), Polyamiden, PVDC-Mischpolymerisaten, Polypropylen und Polyethylen werden oft als Kunststoff-Wursthüllen, als Kunst-därme aus polymeren Werkstoffen oder als synthetische Kunst-därme bezeichnet. Obwohl die synthetischen Kunst-därme unterschiedliche Eigenschaften und daraus resultierend verschiedene Einsatzbereiche haben können, ist ihnen die Herstellung aus hochmolekularen Rohstoffen gemeinsam. Die Rohstoffe für diese Kunst-därme stammen aus der chemischen bzw. petro-chemischen Industrie d. h. der erdölverarbeitenden Industrie. Durch chemische Reaktionen, die man je nach gewähltem Verfahren, Poly-

merisation, Polyaddition oder Polykondensation nennt, werden aus den Grundbausteinen, den Monomeren, die hochmolekulare Grundstoffe hergestellt. Sie werden in der Regel als Polymerisate oder Polykondensate bezeichnet. Sie fallen entweder als Pulver oder körnige Substanzen an, die für die Weiterverarbeitung granuliert werden können. In dieser Form werden sie den kunstdarmerzeugenden Betrieben angeliefert, um dort daraus Kunstdärme herzustellen. Die beschriebenen Kunststoffe haben als gemeinsames Eigenschaftsmerkmal das thermoplastische Verhalten, d. h. daß die Kunststoffe in der Wärme plastisch werden und schmelzen. Diese Eigenschaft nutzt man bei der Herstellung der Kunstdärme, indem man die Granulate in geeigneten Anlagen aufschmilzt, zu Kunstdarmschläuchen formt und diese danach abkühlen läßt. Eine geeignete Anlage zur thermoplastischen Verarbeitung von Kunststoffen zu Kunstdärmen ist der **Extruder**. Das nach ihm benannte Extrusionsverfahren arbeitet bei der Kunstdarmherstellung mit Ringschlitzdüsen. Dabei wird das angelieferte Granulat entweder direkt oder aber nach Zumischung entsprechender Zuschlagstoffe in den Fülltrichter des Extruders gegeben. Von dort gelangt das Granulat in einen darunter liegenden Zylinder, in dem eine oder mehrere rotierende Schnecken das aufgenommene Granulat an das Zylinderende bewegt. Dabei wird das Granulat verdichtet und aufgeschmolzen, welches durch eine Beheizung des Zylinders noch unterstützt werden kann. Die Schmelze wird nach dem Passieren eines Siebes, das eventuell vorhandene Verunreinigungen zurückbehält, durch eine am Zylinderende montierte Ringdüse, in die ein Ringschlitz eingearbeitet ist, hinausgepreßt. Je nach Breite des Ringschlitzes tritt der Kunstdarmschlauch nahtlos in einer bestimmten Dicke heraus. Der Kunstdarmschlauch wird nach dem Austritt aus der Ringdüse noch mit Luft auf seinen endgültigen Durchmesser und seine endgültige Dicke aufgeweitet.

Durch die eingegebene Luft oder aber auch durch eine zusätzlich von außen vorgenommene Luftkühlung, wird der Kunst-

darmschlauch abgekühlt. Ist er abgekühlt, wird der Schlauch durch ein Quetschwalzenpaar flachgelegt und dabei gleichzeitig die eingegebene Luft zurückgehalten. Der nun flachgelegte Kunstdarmschlauch wird aufgewickelt. Damit der Kunstdarmschlauch bei der Herstellung nur geringe Dickenschwankungen aufweist, haben sich besondere Einrichtungen bewährt. So ist es z. B. üblich, den aus der Ringdüse austretenden Kunstdarmschlauch vertikal aufsteigend oder vertikal absteigend zu extrudieren. Durch eine Rotation, entweder der Ringschlitzdüse allein, oder des gesamten Extruders oder aber der Aufwickelvorrichtung erreicht man bei der Extrusion durch Verteilung eine gleichmäßige Wanddicke des Kunstdarmes [1].

Sollen schrumpfende Kunststoff-Kunstdärme hergestellt werden, so wird der aus der Ringschlitzdüse austretende Kunstdarmschlauch im thermoelastischen Bereich einer starken Aufweitung unterworfen, so daß es zu einer Reckung in einer oder in beiden Flächenrichtungen kommt. Man spricht dann von monoaxial oder biaxial gereckten Kunstdärmen. Nachdem die Kunstdärme im thermoelastischen Bereich aufgeweitet und gereckt worden sind, wird dieser Zustand durch Abkühlung fixiert, wird »eingefroren«. Wird ein solcher Kunstdarm bei der späteren Praxisanwendung einer Wärmebehandlung unterworfen und dabei wieder in den thermoelastischen Bereich überführt, so kommt es zu einem Schrumpfen des Kunstdarmes. Das Rückstellvermögen, auch Relaxation genannt, kann sehr beträchtlich sein und Werte bis zu 50 % erbringen, wenn eine entsprechende Reckung vorausgegangen ist. Schrumpfende Kunstdärme werden bevorzugt aus PVDC-Mischpolymerisaten, aus Polyestern aber auch aus Polyamiden hergestellt.

Bei den Wursthüllen aus Polyamid hat es in den zurückliegenden Jahren eine erhebliche Weiterentwicklung gegeben mit dem Ziel, schrumpfbare Varianten von diesen Wursthüllen zu entwickeln. Durch eine Zumischung oder ein Blenden des Polyamides der unterschiedlichsten Konfiguration mit anderen Kunststoffen auf Basis von z. B.

Polyolefinen, Polyestern, Polyvinylalkohol oder Ethylenvinylacetat-Copolymerisaten ist es gelungen günstige Aufreckverhältnisse zu schaffen, so daß die so hergestellten Schläuche bei der späteren Praxisanwendung schrumpfen können. Biaxial schrumpffähige oder elastisch verstreckte Würsthüllen aus Polyamid sind räucherbar und unter Kühlung gewichtshaltend.

In der kunststoffverarbeitenden Industrie und damit auch in den kunst darmherstellenden Betrieben haben sich für die verschiedenen Kunststofftypen entsprechende Kurzzeichen bewährt, deren Gebrauch international und festgelegt ist [2]. Für die Kunststofftypen, die für die Herstellung von Kunst därten eingesetzt werden, gelten folgende Kurzzeichen:

Polyethylenterephthalat	PET
Polybutylenterephthalat	PBT
Polyvinylidenchlorid-Mischpolymerisate	PVDC
Polyamide	PA
Polypropylen	PP
Polyethylen	PE
Polyvinylalkohol	PVAL
Ethylenvinylacetat-Copolymerisate	EVA

Die Herstellungsbedingungen und auch die Ausrüstung der Extruder müssen dem eingesetzten Kunststofftyp angepaßt sein.

So verlangt z. B. die Extrusion von Polyethylen eine ganz andere Temperatur- und Druckeinstellung und eine andere Extrusionsgeschwindigkeit als z. B. bei der Extrusion von Polyamiden. Der Werkstoff, aus dem der Extruder und seine wichtigsten Bauteile, wie z. B. Schnecke, Zylinder und Düse gefertigt sind, ist bei der Extrusion von PVDC-Mischpolymerisaten ein anderer als z. B. bei der Extrusion von Polypropylen. Sollen eingefärbte synthetische Kunst därten hergestellt werden, so verwendet die kunst darmherstellende Industrie in der Regel bereits eingefärbte Granulate, da die Pigmentierung der Kunststoffe bei der Granulatherstellung günstiger durchgeführt werden kann.

Erst in der jüngsten Zeit sind bei der Kunst darmherstellung Verfahren entwikkelt worden, um die bei der Folienherstellung bereits seit einiger Zeit praktizierte Coextrusion auch dort durchführen zu können.

Bei der Coextrusion wird der Kunst darm nicht homogen aus einem Kunststoff hergestellt, sondern es werden zwei oder auch mehrere Kunststoffe verwendet. Dazu bedarf es besonderer Herstellungsanlagen. Bei der Coextrusion werden in zwei oder mehreren getrennten Extrudern die entsprechenden Kunststoffe aufgeschmolzen, wenn ein aus zwei oder mehreren Schichten bestehender Kunst darm hergestellt werden soll. Die Extruder sind mit einer gemeinsamen Multischlitz-Ringdüse verbunden, aus der die Schläuche hervortreten und sich unmittelbar nach dem Austritt aus der Düse vereinigen. Um zu einer ausreichenden Verbundhaftung der Schichten zu kommen, muß die Vereinigung noch im thermoplastischen Bereich erfolgen. Durch geeignete Vorbehandlungsverfahren kann die Verbundhaftung noch erhöht werden. Bisher haben sich die kunst darmherstellenden Betriebe besonders mit der Coextrusion von Polyamiden unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und von Polyamiden mit Polyolefinen beschäftigt. Durch die Coextrusion erhält man Kunst därten, bei denen die unterschiedlichen Eigenschaften der eingesetzten Kunststofftypen gemeinsam genutzt werden können.

Auch die Herstellung von Polymer-Kunst därten in Kranzform ist möglich. Dazu kann man sich unterschiedlicher Verfahren bedienen. Einmal kann die Kranzform direkt bei der Extrusion erzeugt werden, indem man eine entsprechend konstruierte Ringdüse verwendet, zum anderen kann die Kranzformung nach der Extrusion durchgeführt werden. Dafür verwendet man bevorzugt schrumpfende Kunst därten, die man mit Luft gefüllt wendelförmig über einen beheizten rotierenden Zylinder führt. An den Kontaktstellen des Kunst därmes mit dem Zylinder kommt es zu einer Schrumpfung des Kunst därmes und damit zu einer Komprimierung der eingegebenen Luft. Dabei dehnt sich der Kunst darm auf der Seite auf, die keinen Kontakt mit dem Zylinder hat. Nach der Kranzformung wer-

den die Kunstdärme abgekühlt und der weiteren Konfektionierung zugeführt.

Wurde bisher bei der Herstellung der synthetischen Kunstdärme immer davon ausgegangen, daß die Kunststoff-Wursthüllen bei der Herstellung bereits in Schlauchform vorliegen und die so hergestellten Kunstdärme ohne Längsnaht sind, so gibt es auch noch eine andere Herstellung von synthetischen Kunstdärmen. So werden bei der Extrusion z. B. von PVDC-Mischpolymerisaten oder Mehrschichtenverbunden nicht Kunstdarmschläuche hergestellt, die im Durchmesser dem später in der Verarbeitungspraxis benötigten Kaliber entsprechen, sondern vielmehr Schläuche mit einem wesentlich größeren Durchmesser. Aus diesem Großschlauch werden später mehrere Kunstdarmschläuche in kleinen Kalibern gefertigt, was wie folgt vonstatten geht:

Auf großen Extrusionsanlagen werden Schläuche hergestellt, die bis zu 200 cm Durchmesser haben. Nach der Extrusion wird der Schlauch flachgelegt und an beiden Seiten aufgeschlitzt, so daß eine doppelagige Folie entsteht. Die doppelagige Folie kann nun sofort oder aber erst nach der Bedruckung in entsprechende Schmalbreiten geschnitten werden, um daraus Kunstdarmschläuche zu formen, die dann das Verarbeitungskaliber haben. Die Folienbahnen können aber auch als Flachfolien auf Extrudern mit sogenannten Breitschlitzdüsen hergestellt werden, so daß die Flachlegung und Auftrennung des Folien-schlauches nicht notwendig wird.

Die Schlauchbildung erfolgt auf entsprechenden Maschinen, die eine »Formschulter« haben. Der Schlauch weist dann eine Längsnaht auf, die durch Schweißen fixiert wird. Werden Schläuche aus PVDC-Mischpolymerisaten gebildet, so erfolgt in der Regel eine Hochfrequenzschweißung. Mehrschichtenfolien mit anderen Kunst-

stoffkombinationen, wie z. B. Verbunde PA/PE, können durch Wärmekontakt- oder Impulssiegeleinrichtungen verbunden werden. Diese Kunstdarmfertigung hat neben dem Nachteil der sichtbaren Naht aber viele Vorteile. So ist z. B. die Extrusion eines großen Schlauches wirtschaftlicher als die Herstellung kleinkalibriger Wursthüllen. Ein weiterer Vorteil ist die mögliche Bedruckung in der Zwischenlage. Dazu werden die beiden Lagen getrennt und im Flexo- oder Kupfertiefdruck ein- oder mehrfarbig bedruckt. Nach der Bedruckung können die beiden Einzellagen wieder zusammengefügt werden. Dies wird mit oder auch ohne Kaschierkleber vorgenommen. Der Druck befindet sich dann zwischen den Schichten und kann so keinen schädigenden Einflüssen unterliegen.

Die Schlauchbildung mit Naht und deren Verschweißung kann entweder in den kunstdarmherstellenden Betrieben mit nachgeschalteter Konfektionierung erfolgen, oder aber – was gebräuchlicher ist – sie wird in der Verarbeitungspraxis durchgeführt. Voraussetzung dazu ist das Vorhandensein sogenannter Kunstdarmform-, Füll- und Clipautomaten, die unter den Herstellbezeichnungen »Kartridge-pak-Maschine« (»KP-Maschinen«) oder »Polyclip TSA-Maschine« in der Praxis bekannt sind. Auf diesen Anlagen wird die flachliegende Folie zum Kunstdarmschlauch geformt und die gebildete Naht verschweißt. In den gebildeten Schlauch wird das Brät portioniert und die Brätportion gleichzeitig beidseitig verclippt und geschnitten, wie es im Kapitel 10 ausführlich beschrieben ist.

Schrifttum:

- [1] Schulz, G.: Die Kunststoffe, Carl Hanser Verlag, München 1959, 1. Auflage
- [2] Deutsche Industrie Norm DIN 7728 Blatt 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.